

⑯公開特許公報 (A)

昭54-53184

⑯Int. Cl.²
 C 08 F 20/18
 B 29 D 7/14
 C 08 F 2/02
 C 08 F 4/34

識別記号 ⑯日本分類
 26(3) B 162.21
 26(3) A 16
 26(3) A 273.1
 25(5) F 1

厅内整理番号
 7823-4 J
 7327-4 F
 6358-4 J
 7195-4 J

⑯公開 昭和54年(1979)4月26日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 21 頁)

⑯連続重合方法

⑯特 願 昭52-119814
 ⑯出 願 昭52(1977)10月4日
 ⑯發明者 加藤安之
 新居浜市星越町7番17号

⑯發明者 森谷雅彦
 新居浜市前田町9番22号
 ⑯出願人 住友化学工業株式会社
 大阪市東区北浜5丁目15番地
 ⑯代理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

明細書

1. 発明の名称

連続重合方法

2. 特許請求の範囲

(1) 上下位置関係にある2つの連続した移動バンドを同一方向へ同一速度で走行せしめ、該移動バンドの両辺にそれぞれ少なくとも1個の連続したガスケットを両移動バンドと接触した状態で走行させて移動バンド間の空間をシールし、メチルメタクリレートを主成分とする重合率1.5~8.5重量%のシラップに重合開始剤としてジアルキルバーオキシジカーボネート(ただしそれぞれのアルキル基は4~10個の炭素原子を有する)を溶解させた重合性液状組成物を該移動バンド間の空間内に連続的に供給し、該組成物が重合する熱水重合区域を両移動バンドとともに通過走行させて重合せしめ、この際重合開始剤であるジアルキルバーオキシジカーボネート(ただしそれぞれのアルキル基は4~10個の炭素原

子を有する)がシラップ1.00重量部に対するモル部数と熱水重合区域の温度 $^{\circ}\text{C}$ との関係が第1図の点A(2×10^{-6} 、90)、B(1.5×10^{-5} 、90)、C(1.5×10^{-5} 、60)、D(1.8×10^{-4} 、60)、E(2×10^{-5} 、85)の各点を直線で結んでできる閉領域内の条件下で重合せしめ、最後に熱処理区域を通過走行せしめて重合を完結し、該移動バンド間の他端より板状重合物を取出すことを特徴とする連続重合方法。

(2) 重合開始剤であるジアルキルバーオキシジカーボネートがジ- n -ブチルバーオキシジカーボネート、ジ-180-ブチルバーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルバーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルバーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーボネート、ジ-エトキシカルバーオキシジカーボネート、ジ-8-メトキシブチルバーオキシジカーボネート、ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)

バー オキシジカーボネットから選ばれた少なくとも 1 種類である特許請求の範囲第 1 項記載の連続重合方法。

(8) シラップの粘度が 2.5 において 5 ポイズ以上である特許請求の範囲第 1 項記載の連続重合方法。

(4) 重合開始剤としてジアルキルバー オキシジカーボネット（ただしそれぞれのアルキル基は 4 ～ 10 個の炭素原子を有する）と他の遊離基型開始剤と併用して使用する特許請求の範囲第 1 項記載の連続重合方法。

(5) 重合開始剤としてジアルキルバー オキシジカーボネット（ただしそれぞれのアルキル基は 4 ～ 10 個の炭素原子を有する）とラウロイルバー オキサイドまたはターシャリブチルバー オキシビラレートとを配合して使用する特許請求の範囲第 4 項記載の連続重合方法。

(6) シラップにアクリル酸アルキルエステル（ただしアルキル基は 1 ～ 8 個の炭素原子を有する）を含有させる特許請求の範囲第 1 項

記載の連続重合方法。

(7) シラップに含有させるアクリル酸アルキルエステル（ただしアルキル基は 1 ～ 8 個の炭素原子を有する）がメチルアクリレート、エチルアクリレート、ヨーブロピルアクリレート、イソブロピルアクリレート、ヨーブチルアクリレート、イシブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレートから選ばれた少なくとも 1 種類であり、シラップ全重量に対して 0.5 ～ 1.5 重量% である特許請求の範囲第 6 項記載の連続重合方法。

(8) 热処理区域の温度が 110 ～ 150 ℃ である特許請求の範囲第 1 項記載の連続重合方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明はメチルメタクリレートを主成分とするシラップに重合開始剤であるジアルキルバー オキシジカーボネットを溶解させた重合性液状

組成物を移動バンド間の空間に連続的に供給して重合させ、メタクリル樹脂の板状重合物を連続的に製造する方法に関するものである。

一般にメチルメタクリレートから透明性、光沢、耐候性などのすぐれたメタクリル樹脂の板状重合物を製造する方法として、2枚の強化ガラスを用いるセルキャスト法が知られている。しかしこの方法はセル組立、注液、解体と回分式操作であり、大部分手動であるため人手を多く要し、製造コストが高いため合理化が検討され、セルキャスト法に代わる連続キャスト法が開発され、工業化されている。

連続キャスト法としては例えばアメリカ特許第 2500728 号公報、特公昭 46-41602 号公報、同 49-85818 号公報、同 49-86944 号公報などに示されているように、上下に位置した 2 つのエンドレスバンドの間にメチルメタクリレートと重合開始剤からなる重合性化合物を注入してバンドの移動とともに、まず热水によって重合させる、本重合と、次いで熱風あるいは

は遠赤外線ヒーターによる熱処理とによってメチルメタクリレートの重合を完結させ、他端より板状重合物を取出して製造する方法が知られている。しかし連続キャスト法は設備費が高く、メタクリル樹脂板の製造コストが高くなるので短時間で重合する生産能率の高い重合技術が要求される。一方一般に重合時間を短くすると重合時に樹脂板が発泡したり、樹脂板を加工のために加熱した場合に発泡したり、また耐溶剤性が悪くなる等の欠点が現われる。したがって例えば板状重合物の厚みが 8 ～ 以下のときでも本重合と熱処理時間とに要する全重合時間は特公昭 48-16718 号公報、同 48-16998 号公報、同 48-16994 号公報で知られているように 80 分～ 60 分以下にはできなかった。

本発明は連続キャスト法によって製造コストが安く、かつ品質もすぐれた板状重合物を製造する方法を提供するもので、その要旨はメチルメタクリレートを主成分とする重合率 1.5 ～ 8.5 重量% のシラップに重合開始剤であるジア

ルキルバーオキシジカルボネットを溶解させた複合性液状組成物を移動バンド間の空間に供給して複合させ、メタクリル樹脂の板状複合物を連続的に能率良く製造することを特徴とするものである。

さらに本発明は製造される板状複合物の厚みが8mm以下のときは本複合時間を20分以内に、8mmより厚みが大きく4mm以下のときは25分以内に、4mmより厚みが大きく6mm以下のときは80分以内にそれぞれ本複合時間を短縮することが可能であり、その上熱処理も短い時間で残留モノマーを1.5重量%以下にすることが可能である。

連続キャスト法によるメタクリル樹脂の板状複合物を能率良く製造し、かつ市場性のあるすぐれた品質にするためには次の5つの条件が満足されていることが好ましい。

(1) 製造される板状複合物の厚みが特に8mm以下のときは本複合時間が20分以内、好ましくは15分以内であり、熱処理時間も10

分以内であること。

(2) 本複合中あるいは熱処理中に板状複合物に気泡が発生しないこと、すなわち製造された板状複合物に複合発泡が存在しないこと。

(3) 製造された板状複合物中の残留モノマー量が1.5重量%以下であること、すなわち板状複合物の熱変形温度が高いこと。

(4) 塗剤接着可能であり、かつ耐溶剤性にすぐれていること。

(5) 製造された板状複合物を180°Cで80分間加熱したときに気泡が生じないこと、すなわち加熱発泡が起らないこと。

(1)の点については連続キャスト法の複合装置は多種の設備投資を必要とするために生産能率をよくすることが必要不可欠の条件であることを述べている。

さらに、(2)の点については製造された板状複合物に気泡が存在することはメタクリル樹脂の商品価値を著しく損うものであり、この気泡は

本複合中あるいは熱処理中に発生するため、特に本複合条件を適切に選択することが必要である。

また(3)の点に関しては製造された板状複合物中の残留モノマー量が1.5重量%を越えるときは熱変形温度が低下したり、クリープ特性が悪くなるため好ましくない。この残留モノマー量は熱処理条件を本複合条件とともに適切に選択することが必要であり、勿論熱処理時間も板状複合物の生産能率に影響を与えることは目うまでもなく、できるだけ短いことが望ましく、(1)で述べたように厚みが8mm以下のとき10分以内であることが必要である。

(4)の点については製造されたメタクリル樹脂の板状複合物はジクロルメタンのような溶媒で接着加工されることが多いので溶剤接着可能であることが必要である。また同時に溶媒によりクレーシングを生じては商品価値を損うので耐溶剤性にもすぐれていることが必要である。

(5)の点についてはメタクリル樹脂の板状複合

物は通常加熱して、曲げ加工や真空成形によって加工されるが、このとき板状複合物の加熱発泡し始める温度が低いと加熱中に気泡が生じ、その商品価値を失うため、板状複合物が180°Cで80分間加熱されたとき発泡が生じないようしなければならない。

以上述べた5つの条件は連続キャスト法によってメタクリル樹脂の板状複合物を能率良くすぐれた品質にするための必須の条件であり、またこの5つの条件が同時に満足されなければならない。

本発明者等が前記した5つの条件を同時に満足させるために、現在連続キャスト法で採用されているような複合開始剤、2,2-アソビス(2,4-ジメチルバレニトリル)(以下ADVNという)やラウロイルバーオキサイド(以下LPOという)を使用して、例えば厚みが8mm以下の板状複合物を得るよう種々の条件で複合を行った結果、本複合時間を80~40分と長くすれば、前記の(2)、(3)、(4)、(5)の条件

だけを同時に満足させることは可能であった。しかしながら、ADVN や LPO を用いて板状重合物の厚みが例えば 8 mm 以下のとき前記(1)の条件、すなわち本重合時間を 20 分以内、好ましくは 15 分以内とするために、ADVN や LPO の使用量を増加させると、得られた板状重合物に重合発泡が存在していたり、あるいは 180 ℃ よりも低い温度で加熱発泡を起したりして満足な品質の板状重合物を得ることができず、また ADVN や LPO の使用量を増加させずに熱水重合区域の温度を高くして本重合時間を短縮しようとしても、得られる板状重合物に重合発泡が存在して満足な板状重合物を得ることができないことが判明した。このことは、現在連続キャスト法で使用されている重合開始剤 ADVN や LPO を用いたのでは、前記した 5 つの条件を同時に満足させることは不可能であり、したがって製造コストを安く、かつ市場性のあるすぐれた品質の板状重合物を得ることはできないことを表わしている。

本発明は前記した 5 つの条件を同時に満足する連続重合方法を提供するものである。

すなわち、特に、本発明は重合開始剤としてジアルキルバーオキシジカルボネートの特定の範囲の使用量を用いて、特定の本重合温度範囲と熱処理温度範囲の条件の下で、メチルメタクリレートを主成分とし、重合率が 1.5 ~ 8.5 重量 % のシラップを重合させることにより、前記 5 つの条件を同時に満足させるメタクリル樹脂の板状重合物を連続的に製造する方法を見出したものであり、これによって最終的に製品として得られる板状重合物の厚みが 8 mm 以下のとき本重合時間を 20 分以内さらには 15 分以内も可能であり、さらに厚みが 8 mm より大きく 4 mm 以下のときは 25 分以内に、4 mm より大きく 6 mm 以下のときは 30 分以内にすることが可能である。

さらに本発明によって本重合時間が短縮されるのみならず ADVN や LPO を使用したときと比較して、また本発明の特定の本重合温度範囲と

熱処理温度範囲の下で重合することにより、短時間の熱処理で板状重合物中の残留モノマー量を 1.5 重量 % 以下にすることが可能であり、得られた板状重合物の品質も重合発泡が存在せず、熱変形温度が高く、溶剤接着可能で耐溶剤性にもすぐれしており、さらには 180 ℃、30 分の加熱でも発泡しないなどの多くの効果を見出し、生産能率のさらに一層の向上が可能になった。

本発明で移動バンド間の空間に供給されるメチルメタクリレートを主成分とするシラップは重合率 1.5 ~ 8.5 重量 %、好ましくは 2.0 ~ 8.0 重量 % のものが使用され、そのシラップの粘度は 25 ℃ において 5 ポイズ以上であることが好ましい。シラップの重合率が 1.5 重量 % より少ないときは板状重合物の生産能率が悪くなり、例えば板状重合物の厚みが 8 mm 以下のとき本重合時間が 20 分以内で品質のすぐれたメタクリル樹脂の板状重合物を製造することが困難となり、ましてや本重合時間を 15 分以内にすることは不可能である。一方シラップの重合率が

8.5 重量 % より多いときはシラップ粘度が高くなるためシラップを移動バンド間の空間へ供給するのに困難となるため好ましくない。シラップの粘度は 25 ℃ において 5 ポイズ以上であることが好ましく、5 ポイズ以下であると本重合時間を短縮したとき重合時の発泡が生じやすく、また製造された板状重合物の品質、特に加熱発泡し始める温度が低くなりやすい。一方シラップ粘度が高くなると移動バンド間の空間へシラップを供給するのが困難となるため、通常シラップ粘度の上限は 100 ポイズまでである。即ち、シラップは重合率 1.5 ~ 8.5 重量 % で、かつ 25 ℃ の粘度が 5 ~ 100 ポイズのものを使用するのが好ましい。

本発明に用いるメチルメタクリレートを主成分とするシラップはシラップ全重量に対して 80 重量 % 以下の量であればメタクリル酸アルキルエステル(ただし、アルキル基は 2 ~ 8 個の炭素原子を有する)、スチレンおよびそのハロゲン置換もしくはアルキル置換誘導体、酢酸ビニ

ル、アクリロニトリルまたはその誘導体、アクリル酸アルキルエステル(ただしアルキル基は1~8個の炭素原子を有する)などを含有することができる。特に本重合時間を短縮したとき加熱発泡し始める温度を高くするためにアクリル酸アルキルエステルが効果的に用いられる。アルキル基の炭素原子が1~8個のアクリル酸アルキルエステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ローブロピルアクリレート、イソブロピルアクリレート、ローブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレートから選ばれた少なくとも1種類が用いられる。特にメチルアクリレートとエチルアクリレートが好ましい。アクリル酸アルキルエステルの量はシラップ全量に対して0.5~1.5重量%の範囲で使用される。アクリル酸アルキルエステルの量が0.5

重量%より少ないとときは得られた板状重合物の加熱発泡し始める温度を高くする効果が現われない。また1.5重量%より多くなるにつれて板状重合物の熱変形温度が低くなり耐溶剤性が低下するため好ましくない。さらにアクリル酸アルキルエステルの含有により意外にもより短時間の熱処理で板状重合物中の残留モノマー量を1.5重量%以下にすることが可能であることも見出した。

さらに本発明において本発明の目的を達成する範囲内の量であれば必要に応じて前記シラップに熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、可塑剤、離型剤および各種の充てん剤などを含有させて使用してもよい。

本発明のメチルメタクリレートを主成分とする重合率1.5~8.5重量%のシラップを調整するには、メチルメタクリレートもしくはメチルメタクリレートと前記メチルメタクリレートと共に重合可能な単量体およびまたは前記添加剤、充てん剤を添加して所定の重合率、組成にするか、およびこれらの単量体あるいは混合物を重合して得られた重合体をメチルメタクリレートもしくはメチルメタクリレートと共重合可能な前記単量体およびまたは前記添加剤、充てん剤を含有するメチルメタクリレートに溶解させて所定の重合率、組成にする。

本発明の重合開始剤であるジアルキルバーオキシジカーボネートとはそれとのアルキル基が4~10個の炭素原子を有するものであり、例えばジ-ローブチルバーオキシジカーボネート、ジ-iso-ブチルバーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルバーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルバーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルバーオキシジカーボネート、ジ-エトキシエチルバーオキシジカ

ーボネート、ジ-8-メトキシブチルバーオキシジカーボネート、ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネートなどの中から選ばれた1種類または2種類以上を併用して用いることができる。さらに本発明におけるジアルキルバーオキシジカーボネートの使用量の量に対して10倍量以下の量であれば取扱い性、作業安全性などの目的で、ジブチルフタレートやジオクチルフタレートのようなジアルキルバーオキシジカーボネートと反応し難い可塑剤、およびミネラルスピリットやトルエンのようなジアルキルバーオキシジカーボネートと反応し難い希釈剤をジアルキルバーオキシジカーボネートとともに用いることができる。

本発明の重合開始剤であるジアルキルバーオキシジカーボネートの使用量は、本発明のシラップ100重量部に対するジアルキルバーオキシジカーボネートのモル部数と熱水重合区域の温度との関係が第1図で示された点A(2×

10^{-5} 、90)、B (1.5×10^{-5} 、90)、C (1.5×10^{-5} 、60)、D (1.8×10^{-5} 、60)、E (2×10^{-5} 、85)の各点を直線で結んでできる閉領域内に含まれるように热水重合区域の温度をジアルキルバーオキシジカーボネットの使用量とともに選択することによって前述した5つの条件を同時に満足して板状重合物を製造することができる。

一般に、最終的に製品として得られる板状重合物の厚みが大きくなるほど重合熱の発生によって重合発泡が起りやすいため、第1図の閉領域内の条件の中でもジアルキルバーオキシジカーボネットの量が少なく、热水重合区域の温度が低い条件が好ましい。このことは逆に言えば最終的に製品として得られる板状重合物の厚みが小さくなるほど重合熱の発生による重合発泡が起り難く、従って重合速度が大きい条件で行うことができるこことを表わしている。

以上のことから最終的に得られる板状重合物の厚みに応じて第1図の閉領域内で限定した条件

の中でも次の条件が好ましい。

(1) 最終的に得られる板状重合物の厚みが8mm以下のときは、本発明のシラップ100重量部に対するジアルキルバーオキシジカーボネットのモル部数と热水重合区域の温度との関係が第2図の点A (5×10^{-5} 、90)、B (1.5×10^{-5} 、90)、C (1.5×10^{-5} 、65)、D (2.5×10^{-5} 、65)、E (5×10^{-5} 、85)の各点を直線で結んでできる閉領域範囲に含まれるような条件が好ましい。

(2) 最終的に製品として得られる板状重合物の厚みが8mmより大きくて4mm以下のときは、本発明のシラップ100重量部に対するジアルキルバーオキシジカーボネットのモル部数と热水重合区域の温度との関係が第3図の点A (8×10^{-5} 、90)、B (1.5×10^{-5} 、85)、C (1.5×10^{-5} 、60)、D (2.5×10^{-5} 、60)、E (8×10^{-5} 、85)の各点を直線で結んでできる閉領域

範囲に含まれるような条件が好ましい。

(3) 最終的に製品として得られる板状重合物の厚みが4mmより大きくて6mm以下のときは、本発明のシラップ100重量部に対するジアルキルバーオキシジカーボネットのモル部数と热水重合区域の温度との関係が第4図の点A (2×10^{-5} 、90)、B (1.5×10^{-5} 、80)、C (1.5×10^{-5} 、60)、D (1.8×10^{-5} 、60)、E (2×10^{-5} 、85)の各点を直線で結んでできる閉領域範囲に含まれるような条件が好ましい。

本発明の第1～4図における直線ABは重合発泡における热水重合区域の温度のジアルキルバーオキシジカーボネットに対する上限値の境界を、直線BCは製品として得られる板状重合物を180℃で80分間加熱したときの加熱発泡に対するジアルキルバーオキシジカーボネットの使用量の上限値の境界を、直線CD、DE、EAは板状重合物を得るために本重合時間が目的の時間内であるためのジアルキルバーオキシ

ジカーボネットの使用量に対する热水重合区域の温度の下限値の境界をそれぞれ表わしている。これら本発明の第1～4図における直線AB、BC、CD、DE、EAによって、ジアルキルバーオキシジカーボネットの使用量と热水重合区域の温度との関係の閉領域が形成され、この閉領域内の範囲の条件下であれば、本発明のシラップを用いて重合させることによって容易に前述した5つの条件を同時に満足する板状重合物を得ることができるのである。なお本発明の第1～4図におけるジアルキルバーオキシジカーボネットの量は対数目盛で表わされている。

さらに、本発明のシラップを用い、ジアルキルバーオキシジカーボネットの使用量と热水重合区域の温度との関係を第1図の閉領域内で行ない、続いて熱処理を110～150℃の温度で行うとき、板状重合物中の残留モノマー量は非常に短時間に1.5質量%以下になり、品質的に熱変形温度が高く、耐溶剤性にすぐれた板状重合物を得ることができる。

また本発明の重合開始剤であるジアルキルバーオキシジカーボネットの他に本発明で最終的に得られる板状重合物の加熱発泡し始める温度を180℃よりも低くせず、重合発泡を生じない範囲の量であればさらに残留モノマー量を減少させる目的のために、またその他必要に応じて他の重合開始剤を併用してもよい。

本発明の重合開始剤であるジアルキルバーオキシジカーボネットと併用される開始剤としては一般的の遊離基型開始剤が使用されるが、残留モノマー量をさらに減少させ、しかも最終的に得られる板状重合物の加熱発泡し始める温度を180℃よりも低くせず、重合発泡を生じなくなるためには特にラウロイルバーオキサイドまたはターシャリブチルバーオキシビラレートが有利に用いられる。

本発明に用いられる製造装置は一般にダブルバンドコンベヤとして知られている装置であり、上下位置関係にある2つの連続した移動バンドを同一方向へ同一速度で走行せしめ、該移動バ

ンドの両辺にそれぞれ少くとも1個の連続したガスケットを該両移動バンドと接触した状態で走行させて該移動バンド間の空間をシールし、前記重合性液状組成物を該空間内に連続的に供給し、該組成物が重合する热水重合区域および熱処理区域を通過走行させ、該移動バンド間の他端より板状重合物を連続的に取出して製造するための装置である。そして前記ガスケットと前記両移動バンドとの接触を保ち、かつ該バンド間の間隔を板状重合物の目的とする厚みに応じて所定の距離に設定維持するための機構および前記重合性液状組成物の重合による容積変化に追随する機構を備えている装置である。

さらに、本発明に用いられる製造装置における移動バンドの材料としては鋼またはステンレス鋼などの金属製エンドレスバンドが望ましいが、さらにまた金属バンドの上にプラスチックフィルムを重ねて使用することもできる。金属バンドの上に重ねて使用されるプラスチックフィルムが凹凸面を有するとき、得られる板状重

合物の表面に凹凸面の模様をつけることもできる。一般に金属バンドを使用するときはその厚みが0.1~8mm、特に0.5~2mmのものを使用するのが好ましい。

本発明の前記重合性液状組成物を前記移動バンドとともに走行させ、該移動バンドの外部より加熱して該組成物の重合を行うが、加熱区域は热水重合区域と熱処理区域に区分されている。そして热水重合区域では移動バンドの外部に热水をシャワー状に散布するかあるいは热水浴中を該移動バンドを走行させるなどして加熱するが、热水温度は热水重合区域全般にわたって一定にしてもよく、あるいは段階的または連続的に変えてよい。本発明の前記重合性液状組成物はこの热水重合区域を前記移動バンドとともに通過走行する間に重合し、一般に重合率80~95重量%に達し、残りは熱処理区域で重合させられる。したがって、热水重合区域では大部分の重合反応が行われるため、この区域での重合は特に本重合と一般に呼ばれている。

本発明の前記重合性液状組成物は热水重合区域に統一して熱処理区域を前記移動バンドとともに通過走行するが、この熱処理区域では移動バンドの外部に熱風をあてるかあるいは遠赤外線ヒーターを用いるなどして加熱し、熱処理温度は熱処理区域全般にわたって一定にしてもよく、あるいは段階的または連続的に変えてよい。本発明の前記重合性液状組成物はこの熱処理区域の終了までに実質的に重合を完結させられる。

このように、本発明の前記重合性液状組成物は前記移動バンド間の空間に供給され、热水重合区域と熱処理区域を該移動バンドとともに通過走行する間に実質的に重合を完結させられ、該移動バンド間の他端より板状重合物が取出されるが、熱処理区域に統一して冷却区域を設け、板状重合物を取出す前に冷却するのが望ましい。一般に取出すときの板状重合物の温度が100℃以下好ましくは90℃以下になるように冷却するのが望ましく、冷却の方法としては前記移動バンドの外部に冷水あるいは冷風をシャワー状

に散布するかあるいはあてる方法あるいは室温で放冷する方法などがある。

次に、本発明に用いられる製造装置の一例を具体的に図面によって説明する。

第5図において、エンドレスバンド1および2はそれぞれブーリー3と4および5と6によって強力を与えられ、ブーリー4と6を同一周速度で駆動してバンド1および2を走行させ、一端のブーリー3と5の開口部より重合性液状組成物とガスケットを連続的に供給し、他端のブーリー4と6の開口部より板状重合物を取出す。

第5図では、下側バンドが上側バンドより長い場合を示しており、本発明を開始する点、即ちA点から冷却区域の終点、即ちF点までの熱水重合区域、熱処理区域、冷却区域の位置関係を表わしている。即ち、第5図においてA点からD点までが熱水重合区域を、D点からE点までが熱処理区域を、E点からF点までが冷却区域をそれぞれ表わし、移動バンド1および2が

それぞれの区域を順次通過走行することを表わしている。そして移動バンド1および2が、A点からB点までは水平に対してA点がB点より高く位置して直線で傾斜して走行し、B点からC点までは凹状に弯曲して走行し、C点からF点まではF点がC点より高く位置して直線で傾斜して走行することを表わしている。

第5図においてはA点からB点までの区域においてフレーム構造の非回転支持体7で上下バンドを支持し、かつ上下バンド間を所定の距離に設定維持しており、B点からF点までの区域においてはローラー群8によって上下バンドを支持すると共に、重合性液状組成物の容積変化に容易に追随できるようにしている。

本発明に用いられる製造装置の一例を具体的に説明したが、本発明の適用範囲はこの一例に限定されるものでなく、従来連続キャスト法の製造装置として知られているものに本発明を適用できることは言うまでもない。例えば、重合性液状組成物の移動バンド間の空間への供給口

から板状重合物の出口までの上下バンドの走行様式が水平であっても、あるいは直線で傾斜していても、あるいはさらに自然弯曲していてもよい。そしてさらに重合性液状組成物の移動バンド間の空間への供給口において、該組成物の一定量を保持するための装置などを設けてよい。

本発明で使用されるガスケットは一般にプラスチック製の紐状のものが用いられ、例えば軟質ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、天然ゴムその他のゴムなどの可撓性プラスチックが素材として用いられる。一般には軟質ポリ塩化ビニルが用いられ、ポリ塩化ビニル100重量部に対してシオクチルフタレートなどの可塑剤を80~170重量部を含有するものが好ましい。ガスケットの形状は断面が正方形、長方形、円形のいずれでも良く、一般には中空のパイプ状のものが好ましい。

次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。実施例中の%は重量%である。

なお実施例中における熱変形温度はJIS K6718に準拠して測定し、重合発泡は得られた板状重合物を肉眼観察によって泡の有無を判定し、加熱発泡は得られた板状重合物を循環式熱風炉に入れて180°Cで80分間加熱したのち肉眼観察によって泡の有無を判定した。また還元粘度は得られた板状重合物の0.1%クロロホルム溶液を25°Cで測定し、残留モノマーは得られた板状重合物を塩化メチレンに溶解してガスクロマトグラフィーによって測定した。

実施例1

幅500mm、厚さ0.6mmの鏡面仕上げしたステンレススチールバンドを用い、第5図の連続重合装置において、熱水重合を開始するA点からB点までの水平距離は2,900mmでA-B間は直線でかつ水平に対して8°傾斜しており、上下バンドをフレーム構造の非回転支持体で

支持しており、B C 間の水平距離は 2,240 m で曲率半径 25,428 m で凹状に彎曲しかつ上下バンドをローラーで支持しており、C F 間は直線でその水平距離は 4,860 m で水平に対して 2.1°傾斜しかつ上下バンドをローラーで支持しており、A F の水平距離 10,000 m のうち A D 間の 6,240 m を 85 °C の温水で加熱する熱水重合区域と D E 間の 2,670 m を 120 °C の熱風で加熱する熱処理区域と E F 間の 1,090 m を冷風で冷却できる冷却区域を設けた装置を用いた。

この装置の A 点側の一端より上下バンド間に、エチルアクリレート 8 % を含むメチルメタクリレートにアソビスイソブチロニトリル 0.001 % を添加して 80 °C で重合させた 25 °C での粘度が 18 ポイズで重合率が 20 % のシラップにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート 0.8 % (シラップ 100 電量部に対し、 0.75×10^{-3} モル部) を溶解させ減圧脱気したものを、

特開昭54-53184 (8)

ジオクチルフタレート 55 % を含有する中空のパイプ状の軟質ポリ塩化ビニルとともに連続的に供給し、上側バンドに 5 kg/m、下側バンドに 4 kg/m の初期張力を与え、バンド移動速度を 54.6 m/分で駆動させて、3 m の厚みの板状重合物が得られるように A B 間の上下バンド間隔を調整し、シラップが熱水重合区域および熱処理区域を通過するとともに重合させ、冷却区域で冷却して、装置の他端より透明で重合発泡の見られない約 3 m の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品を得た。このとき熱水重合区域および熱処理区域での重合時間はそれぞれ 1.4 分と 4.9 分であり、非常に短時間であった。

得られた製品の還元粘度は 1.85 dl/g、残留モノマーは 0.48 % で、熱変形温度は 102 °C であり、加熱発泡は見られなかった。さらに得られた製品を酢酸エチルの蒸気に 1 時間さらしてもその表面に何も変化が見られなかった。

実施例 2

エチルアクリレート 8 % を含むメチルメタクリレートにアソビスイソブチロニトリル 0.001 % を添加して 80 °C で重合させた 25 °C での粘度が 7 ポイズで重合率が 15 % のシラップに、ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート 0.45 % (シラップ 100 電量部に対し、 1.18×10^{-3} モル部) を溶解して減圧脱気したのち、実施例 1 の装置に供給して重合させた。このときの熱処理区域の温度は 120 °C であるが、熱水重合区域の温度とバンド移動速度を実施例 1 とは変え、表 1 の結果を得た。

表 1

バンド移動速度 (m/分)	熱水重合区域		還元粘度 (dl/g)	残留モノマー (%)	熱変形温度 (°C)
	温度 (°C)	時間 (分)			
567	85	110	10	0.48	100
488	80	128	10	0.47	100

得られた約 3 m の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の重合にも拘らず重合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。

実施例 3

2-エチルヘキシルアクリレートを適量含有するメチルメタクリレートにアソビスイソブチロニトリル 0.001 % を添加して 80 °C で重合させ、25 °C での粘度が 20 ポイズで重合率が 25 % のシラップを得た。これにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート 0.8 % (シラップ 100 電量部に対し、 0.75×10^{-3} モル部) を溶解して減圧脱気したのち、熱水重合区域の温度が 85 °C、熱処理区域の温度が 120 °C である実施例 1 の装置に供給して重合を行ない、表 2 の結果を得た。

脱気したのち、熱水混合区域の温度が8.6℃、熱処理区域の温度が12.5℃である実施例1の装置に供給して混合を行ない、表8の結果を得た。

表 8

シラップ中のブチルアクリレートの量(%)	バンド移動速度(=/分)	熱水混合区域時間(d ₂₀)	還元粘度(dl/g)	残留モノマー(%)	熱処理温度(℃)
8	612	10.2	1.24	0.88	98
7	648	9.7	1.17	0.80	87

得られた約8mmの厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の混合にも拘らず混合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。

実施例4

ブチルアクリレートを適當量含有するメチルメタクリレートにアソビスイソブチロニトリル0.001%を添加して80℃で混合させ、25℃での粘度が20ポイズで混合率が25%のシラップを得た。これにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート0.8%(シラップ100重量部に対し、 0.75×10^{-3} モル部)を溶解して減圧

得られた約8mmの厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の混合にも拘らず混合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。

実施例5

還流冷却器、留液導入管、温度計、攪拌装置を備えた混合反応器にエチルアクリレート8%を含有するメチルメタクリレートを仕込み、反応器内を窒素雰囲気に保ちつつ攪拌し

ながら90℃に昇温したのち、2,2'-アツビス(2,4-ジメチルバレニトリル)0.08%を加えた。直ちに混合熱による温度上昇がみられ、100~102℃の還流条件下に10分間保持したのち、反応器を冷却した。このとき得られたシラップは25℃での粘度が20ポイズで、混合率が25%であった。

このシラップにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネートの適當量を溶解して減圧脱気したのち、熱水混合区域と熱処理区域の温度を変えた実施例1の装置に供給して混合を行ない、表4の結果を得た。

得られた約8mmの厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の混合にも拘らず混合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。

ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート (%)	シラップ100重量部 に対するモル比	バンド移動速度 (=/分)	熱水混合区域時間 時間(d ₂₀)	熱処理区域 時間(d ₂₀)	還元粘度 (dl/g)	残留モノマー (%)	熱処理温度 (℃)
0.4	1.01×10^{-3}	884	8.5	7.5	1.80	0.95	0.48
0.8	0.75×10^{-3}	698	8.5	9.0	1.25	0.9	0.75
0.15	0.38×10^{-3}	520	8.5	12.0	1.20	5.1	0.66
0.4	1.01×10^{-3}	548	7.5	11.5	1.20	4.9	1.16

実施例 6

実施例 5 の混合反応器にメチルメタクリレートを仕込み、2,2-アソビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)0.08%を90°Cで加え、通常条件下で混合を行ない、25°Cでの粘度が2.0ボイズで、混合率が25%のシラップを得た。

このシラップにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート0.15% (シラップ100重量部に対し、 0.88×10^{-3} モル部)とラウロイルバーオキサイド0.08%を溶解して減圧脱気したのち、热水混合区域の温度が90°C、熱処理区域の温度が120°Cの実施例1の装置に供給して、バンド移動速度529mm/分で駆動させて混合を行なった。このとき热水混合区域および熱処理区域での混合時間はそれぞれ11.8分と6.0分であり、非常に短かった。

得られた透明で混合発泡の見られない約8mmの厚みの板状のポリメチルメタクリレート

の製品は還元粘度が1.75dL/g、残留モノマーが1.10%で、熱変形温度は101°Cであり、加熱発泡は見られなかった。

実施例 7

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂(商品名スミベックス-B, M H、住友化学工業製)を25%溶解させたところ25°Cでの粘度は1.0ボイズであった。これにエチルアクリレートを適量添加してシラップとし、ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート0.2% (シラップ100重量部に対し、 0.50×10^{-3} モル部)を溶解させて減圧脱気したのち、热水混合区域の温度が85°C、熱処理区域の温度が125°Cである実施例1の装置に供給して、バンド移動速度594mm/分で駆動させて混合を行ない、表5の結果を得た。このとき热水混合区域および熱処理区域での混合時間はそれぞれ10.5分と4.5分であり、非常に短時間であった。

表 5

シラップ中のエチルアクリレートの量(%)	還元粘度(dL/g)	残留モノマー(%)	熱変形温度(°C)
1	1.50	0.98	101
5	1.50	0.50	97
9	1.50	0.48	89

得られた約8mmの厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の混合にも拘らず混合発泡は見られず、また加熱発泡も見られなかった。

実施例 8

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂(商品名スミベックス-B, M H、住友化学工業製)を25%溶解させ、これにメチルアクリレートを適量添加してシラップとし、ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート0.8% (シラップ100重量部に対し、 0.75×10^{-3} モル部)を溶解させて減圧脱気したのち、热水混合区域

の温度が85°C、熱処理区域の温度が125°Cである実施例1の装置に供給して、バンド移動速度698mm/分で駆動させて混合を行ない、表6の結果を得た。このとき热水混合区域および熱処理区域での混合時間はそれぞれ9.0分と8.9分であり、非常に短時間であった。

表 6

シラップ中のメチルアクリレートの量(%)	還元粘度(dL/g)	残留モノマー(%)	熱変形温度(°C)
8	1.15	0.65	100
7	1.15	0.50	96

得られた約8mmの厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の混合にも拘らず混合発泡は見られず、また加熱発泡も見られなかった。

実施例 9

実施例5の混合反応器にエチルアクリレート

ト 5 %を含有するメチルメタクリレートを仕込み、2 . 2'-アソビス(2 . 4-ジメチルバレロニトリル) 0.1 %を 90 °Cで加え、還流条件下で重合を行ない、25 °Cでの粘度が40 ポイズで、重合率が 80 %のシラップを得た。このシラップに適当量のビス(4-ターシャリップチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネートを溶解させ減圧脱気したのち、熱水重合区域と熱処理区域の温度を変えた実施例 1 の装置に供給して重合を行ない、表 7 の結果を得た。

得られた約 8 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の重合にも拘らず重合発泡は見られず、また加熱発泡も見られなかった。

ビス(4-ターシャリップチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート (%)	シラップ100 部 (に対するモル部数)	粘度(100 部 (に対するモル部数)) (mPa)	重合時間 (分)	重合率 (%)	熱処理時間 (分)	熱処理区域 温度 (°C)	熱処理モード (%)	熱処理温度 (°C)
0.8	0.75 × 10 ⁻¹	891	85	7.0	180	8.0	1.10	94.1
0.45	1.18 × 10 ⁻¹	620	70	12.0	120	5.1	1.85	94.0

実施例 1 0

実施例 5 の重合反応器にメチルメタクリレートを仕込み、2 . 2'-アソビス(2 . 4-ジメチルバレロニトリル) 0.1 %を 90 °Cで加え、還流条件下で重合を行ない、25 °Cでの粘度が40 ポイズで、重合率が 80 %のシラップを得た。このシラップに適当量のビス(4-ターシャリップチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネートを溶解させ減圧脱気したのち、熱水重合区域と熱処理区域の温度を変えた実施例 1 の装置に供給して重合を行ない、表 8 の結果を得た。

得られた約 8 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の重合にも拘らず重合発泡は見られず、また加熱発泡も見られなかった。

ビス(4-ターシャリップチルシクロヘキシル)バーオキシジカーボネート (%)	シラップ100 部 (に対するモル部数)	粘度(100 部 (に対するモル部数)) (mPa)	重合時間 (分)	重合率 (%)	熱処理時間 (分)	熱処理モード (%)	熱処理温度 (°C)	
0.1	0.25 × 10 ⁻¹	446	80	14.0	120	6.0	2.80	104
0.08	0.20 × 10 ⁻¹	462	85	18.5	120	5.8	2.80	104

実施例 1-1

実施例 1-0 で得られたシラップにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシシカーポネット 0.1% (シラップ 100 面量部に対し、 0.25×10^{-3} モル部) とラウロイルバーオキサイド 0.06% を溶解させて減圧脱気したのち、熱水面合区域の温度が 90 ℃、熱処理区域の温度が 120 ℃ である実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度 548 mm/分で駆動させて面合を行なった。このとき熱水面合区域および熱処理区域での面合時間はそれぞれ 11.6 分と 4.9 分であり、非常に短時間であった。

得られた透明で面合発泡の見られない約 8 mm の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は遷元粘度が 2.05 dL/g、残留モノマーが 0.86% で、熱変形温度は 108 ℃ であり、加熱発泡は見られなかった。

実施例 1-2

実施例 5 の面合反応器にエチルアクリレー

特開昭54-53184 (13)

ト 5% を含有するメチルメタクリレートを仕込み、2,2'-アソビス(2,4-ジメチルバレニトリル) 0.08% を 90 ℃ で加え、還流条件下で面合を行ない、25 ℃ での粘度が 2.0 ポイズで、面合率が 25% のシラップを得た。このシラップにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシシカーポネット 0.8% (シラップ 100 面量部に対し、 0.75×10^{-3} モル部) を溶解させて減圧脱気したのち、熱水面合区域の温度が 85 ℃、熱処理区域の温度が 125 ℃ である実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度を種々変えて駆動させて面合を行ない、表 9 の結果を得た。

表 9

バンド移動速度 (mm/分)	熱水面合区域 (分)	熱処理区域 (分)	遷元粘度 (dL/g)	残留モノマー (%)	熱変形温度 (℃)
784	8.5	8.6	1.28	0.54	96
584	11.7	5.0	1.28	0.86	97

得られた約 8 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも面合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。さらに表 9 より面合時間を短くしても品質的に問題のないことが明らかである。

実施例 1-3

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂 (商品名スミベックス- B & M -H、住友化学工業製) を 25% 溶解させ、これにエチルアクリレート 8% を添加してシラップとし、適量のビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)バーオキシシカーポネットを溶解させて減圧脱気し、A B 面の上下バンド間隔を 4 mm の厚みの板状面合物が得られるよう調整した実施例 1 の装置に供給して、熱水面合区域と熱処理区域およびバンド移動速度を種々変えて駆動させて面合を行ない、表 1-0 の結果を得た。

得られた約 4 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも厚み

が大きくなつたにも拘らず面合時間が短くて面合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。

ビス(4-ターチリチルクロロヘキサジカルボネート ジカルボネート)濃度 (%)	ジカルボネート に対するモル濃度 (%)	熱処理時間 (分)		熱処理区域 熱処理時間 (dL/g)	熱処理区域 熱処理時間 (dL/g)	熱処理区域 熱処理時間 (dL/g)	熱処理区域 熱処理時間 (dL/g)
		温度(℃)	温度(℃)				
0.2	0.50×10^{-3}	822	70	19.4	120	8.8	1.60
0.8	0.75×10^{-3}	286	65	21.8	120	9.8	1.65
				95	95	95	0.66

表 1-0

ビス(4-ターチリチルクロロヘキサジカルボネート ジカルボネート)濃度 (%)	ジカルボネート に対するモル濃度 (%)	熱処理時間 (分)		熱処理区域 熱処理時間 (dL/g)	熱処理区域 熱処理時間 (dL/g)	熱処理区域 熱処理時間 (dL/g)	熱処理区域 熱処理時間 (dL/g)
		温度(℃)	温度(℃)				
0.15	0.88×10^{-3}	480	80	14.5	120	6.2	1.76
0.8	0.75×10^{-3}	664	85	9.4	180	4.0	1.18
0.5	1.26×10^{-3}	589	75	10.6	125	4.6	0.86
				99	97	97	0.88

実施例 1-4

特開昭54-53184(14)

実施例 1-2 で得られたシラップに適当量のビス(4-ターチリチルクロロヘキサジカルボネート)を溶解させて減圧脱気し、A B 間の上下バンド間隔を 5 mm の厚みの板状結合物が得られるように調整した実施例 1 の装置に供給して、熱水混合区域の温度およびバンド移動速度を種々変えて駆動させて混合を行ない、表 1-1 の結果を得た。

得られた約 5 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも厚みが大きくなつたにも拘らず混合発泡は見られず、また加熱発泡も見られなかった。

実施例 1-5

実施例 6 で得られたシラップにジ-sec-ブチルバーオキシジカルボネートの 50 % ジブチルフタレート溶液 0.12 % (シラップ 100 質量部に対し、同ジカルボネートが 0.26×10^{-3} モル部) を溶解して減圧脱気したのち、熱水混合区域の温度が 85 ℃、熱処理区域の温度が 120 ℃ の実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度 87.8 mm/min で駆動させて混合を行なつた。このとき熱水混合区域および熱処理区域での混合時間はそれぞれ 16.5 分と 7.1 分であった。

得られた透明で混合発泡の見られない約 8 mm の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は還元粘度が 2.89 dL/g、残留モノマーが 1.22 % で、熱変形温度は 102 ℃ であり、加熱発泡は見られなかった。さらに得られた製品を酢酸エチルの蒸気に 1 時間さらしてもその表面に何も変化が見られなかった。

実施例 16

実施例 6 で得られたシラップにジーセック-ブチルバーオキシジカーボネットの 50% ジブチルフタレート溶液 0.18% (シラップ 100g 露量部に対し、同ジカーボネットが 0.28×10^{-3} モル部) を溶解して減圧脱気したのち、熱水露合区域の温度が 80°C、熱処理区域の温度が 120°C の実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度 887mm/分で駆動させて露合を行なった。このとき熱水露合区域および熱処理区域での露合時間はそれぞれ 18.5 分と 7.9 分であった。

得られた透明で露合発泡の見られない約 8mm の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は残留モノマーが 0.61% で、熱変形温度は 104°C であり、加熱発泡は見られなかった。

実施例 17

実施例 6 で得られたシラップにジーセック-ブチルバーオキシジカーボネットの 50% ジ

ブチルフタレート溶液 0.1% (シラップ 100g 露量部に対し、同ジカーボネットが 0.21×10^{-3} モル部) を溶解して減圧脱気した。そして得られる板状露合物の厚みが 4mm となるように上下バンド間隔を調整した実施例 1 の装置に供給し、熱水露合区域の温度を 80°C、熱処理区域の温度を 180°C にして、バンド移動速度を 287mm/分で駆動させて露合を行なった。

得られた板状のポリメチルメタクリレートの製品の厚みは約 4mm で露合発泡は見られなかった。また製品の還元粘度は 2.55 dL/g、残留モノマーは 0.89%、熱変形温度は 108.5°C であり、加熱発泡は見られなかった。

実施例 18

実施例 6 で得られたシラップにジーセック-ブチルバーオキシジカーボネットの 50% ジブチルフタレート溶液 0.14% (シラップ 100g 露量部に対し、同ジカーボネットが 0.80×10^{-3} モル部) とラウロイルバーオキサイド

0.08% を溶解して減圧脱気した。そして得られる板状露合物の厚みが 5mm となるように上下バンド間隔を調整した実施例 1 の装置に供給して、熱水露合区域の温度を 75°C、熱処理区域の温度を 180°C にして、バンド移動速度を 287mm/分で駆動させて露合を行なった。

得られた透明で露合発泡の見られない約 5mm の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は還元粘度が 1.61 dL/g、残留モノマーが 0.60%、熱変形温度が 108°C であり、加熱発泡は見られなかった。

実施例 19

実施例 6 で得られたシラップにジーセック-ブチルバーオキシジカーボネットの 50% ジブチルフタレート溶液 0.18% (シラップ 100g 露量部に対し、同ジカーボネットが 0.88×10^{-3} モル部) を溶解して減圧脱気したのち、熱水露合区域の温度を 70°C、熱処理区域の温度を 120°C にした実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度 520mm/分で駆動させて露合を行なった。このとき熱水露合区域および熱処理区域での露合時間はそれぞれ 1.2 分と 5.18 分であった。

得られた板状のポリメチルメタクリレートの製品の厚みは約 4mm で露合発泡は見られなかった。

得られた透明で露合発泡の見られない約 5mm の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は還元粘度が 1.61 dL/g、残留モノマーが 0.55%、熱変形温度が 108°C であり、加熱発泡は見られなかった。

実施例 20

実施例 10 で得られたシラップにジーセック-ブチルバーオキシジカーボネットの 50% ジトルエン溶液 0.14% (シラップ 100g 露量部に対し、同ジカーボネットが 0.80×10^{-3} モル部) を溶解して減圧脱気したのち、熱水露合区域の温度が 85°C、熱処理区域の温度が 180°C の実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度 520mm/分で駆動させて露合を行なった。このとき熱水露合区域および熱処理区域での露合時間はそれぞれ 1.2 分と 5.18 分であった。

得られた透明で露合発泡の見られない約 8mm の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は還元粘度が 1.61 dL/g、残留モノマーが 0.55%、熱変形温度が 108°C であり、加熱発泡は見られなかった。

■の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は残留モノマーが1.06%、熱変形温度は101℃であり、加熱発泡は見られなかった。さらに得られた製品を酢酸エチルの蒸気に1時間さらしてもその表面に何も変化が見られなかった。

実施例21

実施例5の場合反応器にメチルアクリレート8%を含有するメチルメタクリレートを仕込み、2,2'-アソビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1%を90℃で加え、通常条件下で固合を行ない、25℃での粘度が8.8ポイズで固合率が80%のシラップを得た。このシラップにジ-iso-ブチルバーオキシジカーボネットの50%トルエン溶液0.17% (シラップ100重量部に対し、同ジカーボネットが 0.86×10^{-3} モル部)を溶解して減圧脱気したのち、热水固合区域の温度が85℃、熱処理区域の温度が180℃の実施例1の装置に供給して、バンド移動速度

567mmで駆動させて固合を行なった。このとき热水固合区域および熱処理区域での固合時間はそれぞれ11分と4.7分であった。

得られた透明で固合発泡の見られない約8mmの厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は還元粘度が1.98dL/g、残留モノマーは0.91%で、熱変形温度は100℃であり、加熱発泡は見られなかった。さらに得られた製品を酢酸エチルの蒸気に1時間さらしてもその表面に何も変化が見られなかった。

実施例22

実施例9で得られたシラップにジ-2エチルヘキシルバーオキシジカーボネットの50%ジオクチルフタレート溶液0.52% (シラップ100重量部に対し、同ジカーボネットが 0.75×10^{-3} モル部)を溶解して減圧脱気したのち、热水固合区域の温度が85℃、熱処理区域の温度が180℃の実施例1の装置に供給して、バンド移動速度780mm/分で駆動させて固合を行なった。このとき热水固合区

域および熱処理区域での固合時間はそれぞれ8分と8.42分であった。

得られた透明で固合発泡の見られない約8mmの厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は還元粘度が1.50dL/g、残留モノマーが0.66%、熱変形温度は95℃であり、加熱発泡は見られなかった。さらに得られた製品を酢酸エチルの蒸気に1時間さらしてもその表面に何も変化が認められなかった。

実施例23

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂 (商品名スミベックス-B、M-H、住友化学工業(株)製)を80%溶解させ、さらにこれにメチルアクリレート1%を添加してシラップとし、ジ-2エチルヘキシルバーオキシジカーボネットの50%ジオクチルフタレート溶液0.11% (シラップ100重量部に対し、同ジカーボネットが 0.16×10^{-3} モル部)を溶解して減圧脱気したのち、热水固合区域の温度が90℃、熱処理区域の温度が180℃の

実施例1の装置に供給して、バンド移動速度880mm/分で駆動させて固合を行なった。

得られた透明で固合発泡の見られない約8mmの厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は残留モノマーが1.25%、熱変形温度が99℃で加熱発泡は見られなかった。

実施例24

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂 (商品名スミベックス-B、M-H、住友化学工業(株)製)を27.5%溶解させ、これに適当量のジ-iso-ブチルバーオキシジカーボネットの50%トルエン溶液を溶解させて減圧脱気し、実施例1の装置に供給して、热水固合区域と熱処理区域の温度およびバンド移動速度を種々変えて固合を行ない、表12の結果を得た。

表 1.2

ラウロイルバーオキサイド -オキサイド (%)	バンド移動速度 (mm/分)	(分)	(分)	熱水層合区域 (ml/ml)	熱処理区域 (ml/ml)	熱処理モーマー 濃度モル/モル (%)	熱処理時間 (分)	熱処理初期 熱処理時間 (分)		熱処理初期 熱処理モーマー 濃度モル/モル (%)	(℃)
								熱水層合区域 (ml/ml)	熱処理区域 (ml/ml)		
0.16	0.82×10 ⁻¹	847	1.6	1.62	0.40	97	なし	あり	あり	1.99	117
0.16	0.84×10 ⁻¹	446	1.4	0.96	0.56	96	あり	あり	あり	2.10	101
0.18	0.88×10 ⁻¹	1.0	1.8	7.7	1.62	0.40	なし	なし	なし	1.85	99

表 1.8

ラウロイルバーオキサイド -オキサイド (%)	バンド移動速度 (mm/分)	(分)	(分)	熱水層合区域 (ml/ml)	熱処理区域 (ml/ml)	熱処理モーマー 濃度モル/モル (%)	熱処理時間 (分)	層合発泡		層合発泡 時間
								層合発泡 (%)	層合発泡 (%)	
1.0	847	1.8	1.0	7.7	1.62	0.40	97	なし	なし	なし
2.0	446	1.4	0.6	0.96	0.56	96	あり	あり	あり	なし

特開昭54-53184(17)

得られた約 8 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも層合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。

参考例 1

実施例 1.2 で得られたシラップに適当量のラウロイルバーオキサイドを溶解させて減圧脱気し、熱水層合区域の温度が 80 ℃、熱処理区域の温度が 120 ℃である実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度を変えて駆動させて層合を行ない、表 1.8 の約 8 mm の厚みの板状層合物を得た。

表 1.8 より、層合開始剤としてラウロイルバーオキサイドを用いて短時間で層合を行なった場合、層合時間が短くなるほど層合発泡が起り、さらに加熱発泡がいずれにも起り好ましくない。

参考例 2

実施例 5 で得られたシラップに適当量の 2,2'-アソビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を溶解させて減圧脱気し、熱水層合区域の温度が 80 ℃、熱処理区域の温度が 120 ℃である実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度を変えて駆動させて層合を行ない、表 1.4 の約 8 mm の厚みの板状層合物を得た。

表 1.4 より、層合開始剤として 2,2'-アソビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を用いて短時間で層合を行なった場合、層合時間が短くなるほど層合発泡が起り、さらに加熱発泡がいずれにも起り好ましくない。

ビス(4-ターナリブチルシカゴル)オキシカルボネート (%)	バンド移動速度 (mm/分)	熱水結合区域 温度(℃)	熱処理区域 温度(℃)	過充圧 時間 (分)	残留モノマー (%)	結合開始 時間 (分)	加熱発泡 時間 (分)
0.65 1.68×10 ⁻⁴	990	85 6.8 180	27 0.72	0.50	なし	あり	-
0.65 "	567	70 11.0 120	4.7 0.98	0.80	なし	あり	-
0.15 0.88×10 ⁻⁴	480	98 180 120	5.6 1.65	6.0	あり	-	-

2,2-アノビス (2-4-ジメチル アミノニトリル) (%)	バンド移動速度 (mm/分)	熱水結合区域 時間 (分)	熱処理区域 時間 (分)	過充圧 時間 (分)	残留モノマー (%)	結合開始 時間 (℃)	加熱発泡 時間 (℃)
0.1	847	18.0	7.7	1.75	0.81	101	なし あり
0.2	446	14.0	6.0	1.25	0.82	102	あり あり

特開昭54-53184(18)

参考例 8

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂（商品名スミベックス-B、M日、住友化学工業製）を25%溶解させ、これにメチルアクリレート8%を添加してシラップとし、ビス(4-ターナリブチルシカゴル)オキシカルボネートを溶解させて減圧脱気したのち、熱水結合区域と熱処理区域の温度を変えた実施例1の装置に供給して結合を行ない、表15の約8分の厚みの板状結合物を得た。

表15より、結合開始剤の量が本発明の範囲より多いときは結合時間が非常に短くなつて結合発泡は起らないが、加熱発泡が起るため好ましくない。

一方、結合開始剤の量が適当量であつても、熱水結合区域の温度が本発明の範囲を越えるときは結合発泡が起るとともに結合が完結せず、残留モノマーが非常に多くなるため好ましくない。

参考例 4

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂（商品名スミベックス-B、M日、住友化学工業製）を25%溶解してシラップとし、ビス(4-ターナリブチルシカゴル)オキシカルボネートを溶解して減圧脱気したのち、熱水結合区域の温度を変えた実施例1の装置に供給して、結合発泡が起らないようにバンド移動速度を調節しながら駆動して結合を行ない、表16の結果を得た。

ジアルキルカルボニルベニルジオキシカルボネート (%)	ジラップ100重量部 に対するモル部 (%)	ジラップ100重量部 (m/min)	温度(℃)時間(分) 熱水結合区域	温度(℃)時間(分) 熱処理区域	熱水結合区域		熱処理区域 (%)	残留モノマー (%)	熱変形温度 (℃)
					温度(℃)時間(分) 熱水結合区域	温度(℃)時間(分) 熱処理区域			
0.02	0.05×10 ⁻³	165	70 40.3	120 17.8	4.9	0.98	108	0.92	108
0.8	0.75×10 ⁻³	194	55 92.1	120 14.2	8.46	0.92	108	0.92	108

このとき熱水結合区域および熱処理区域での重合時間はそれぞれ20分、8.6分と長時間を要したにもかかわらず、熱水結合区域で重合が未だ充分進んでいなかったため熱処理区域で発泡し、満足な約8mmの厚みの板状重合物を得ることはできなかった。

参考例6

実施例6のシラップにジーセック-ブチルバーオキシジカルボネートの50%ジブチルフタレート溶液0.94%（シラップ100重量部に対し、同ジカルボネートが 2.01×10^{-3} モル部）を溶解して減圧脱気し、熱水結合区域の温度が8.5℃、熱処理区域の温度が18.0℃の実施例1の装置に供給し、バンド移動速度780mm/minで駆動させて重合を行なった。このとき熱水結合区域及び熱処理区域での重合時間はそれぞれ8分及び8.4分であった。

得られた板状の約8mmの厚みのポリメチルメタクリレートの製品は還元粘度が0.66dL、残留モノマーが1.17%、熱変形温度が108

特開昭54-53184(19)

得られた約8mmの厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品はいずれも重合発泡も加熱発泡も見られなかった。しかし表16より、重合開始剤の量が本発明の範囲より少ないとき、あるいは重合開始剤の量が適切であっても熱水結合区域の温度が本発明の範囲より低いときはいずれも重合時間が長くなつて生産性が低下するため好ましくない。

参考例5

メチルメタクリレートにアソビスイソブチロニトリル0.001%を添加して80℃で重合させた25℃での粘度が2ボイズで重合率が8.4%のシラップに、ジーセック-ブチルバーオキシジカルボネートの50%ジブチルフタレート溶液0.28%（シラップ100重量部に対し、同ジカルボネートが 0.49×10^{-3} モル部）を溶解して減圧脱気し、熱水結合区域の温度が8.5℃、熱処理区域の温度が18.0℃の実施例1の装置に供給し、バンド移動速度812mm/minで駆動させて重合を行なった。

このとき重合発泡は見られなかったが、加熱発泡が見られた。

参考例7

実施例6のシラップにジーセック-ブチルバーオキシジカルボネートの50%ジブチルフタレート溶液0.47%（シラップ100重量部に対し、同ジカルボネートが 1.00×10^{-3} モル部）を溶解して減圧脱気し、熱水結合区域の温度を5.5℃、熱処理区域の温度を18.0℃の実施例1の装置に供給し、バンド移動速度812mm/minで駆動させて重合を行なった。このとき熱水結合区域及び熱処理区域での重合時間はそれぞれ20分、8.6分と長時間を要したにもかかわらず、熱水結合区域で重合が充分進んでいなかったため熱処理区域で発泡し、満足な約8mmの厚みの板状重合物を得ることはできなかった。

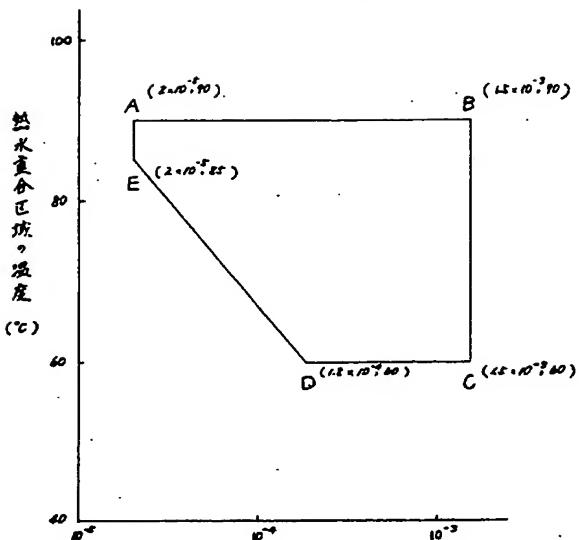
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明範囲のシラップ100重量部に対するジアルキルカルボニルベニルジオキシカルボネート

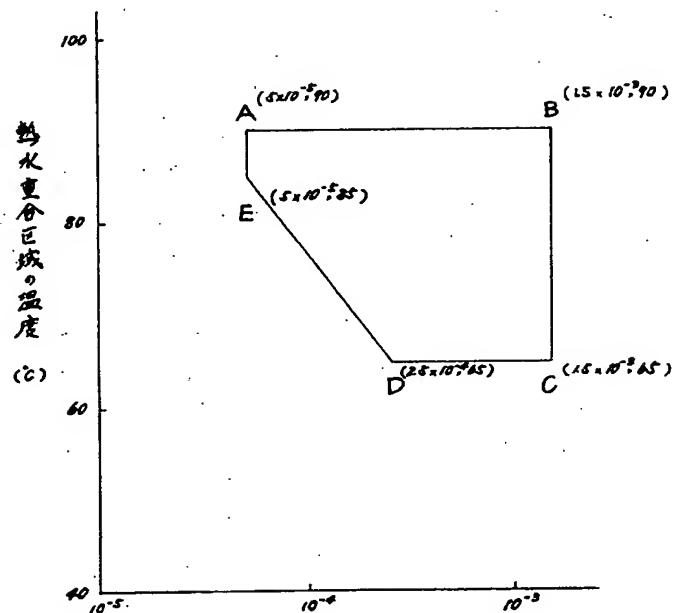
考1図

のモル部数と熱水混合区域の温度との関係を示すグラフであり、第2～4図はある条件下で好ましいシラップ100重量部に対するジアルキルペーオキシジカーボネットのモル部数と熱水混合区域の温度との関係を示すグラフである。

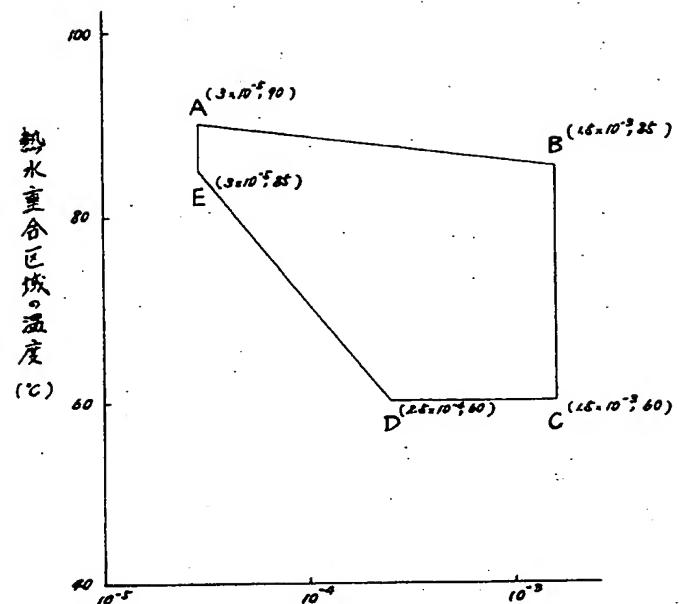
第5図は本発明を実施するための一例としての連続混合装置の縦断側面図である。図中1,2は移動バンド、3,4,5,6はブーリー、7は支持体、8はローラー、A～Dは熱水混合区域、D～Eは熱処理区域、E～Fは冷却区域をそれぞれ示す。

ジアルキルペーオキシジカーボネットの量
(シラップ100重量部に対するモル部数)

考2図

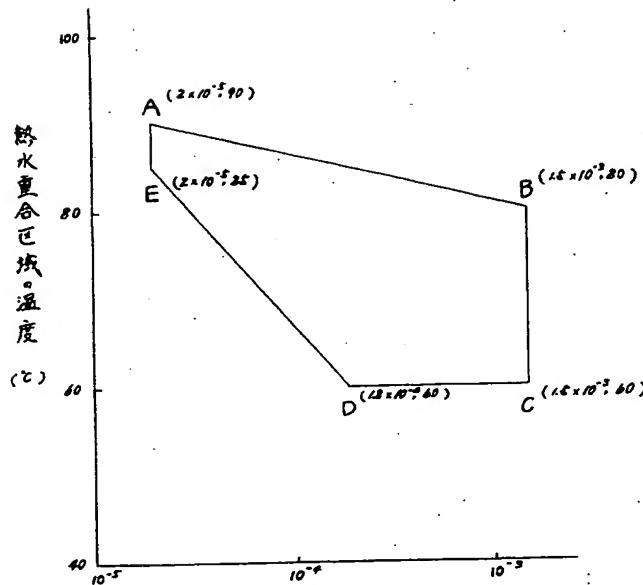
ジアルキルペーオキシジカーボネットの量
(シラップ100重量部に対するモル部数)

第 3 四



ジアルキルペー オキシジカ-ボキ-トの量
(シス,ブ100 重量部に対するモル部数)

* 4



ジアルキルペ-オキシジカルボネートの量
(シラップ 100 重量部に対するモル部数)

